

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/72456 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B22F 3/00, 3/10**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/03287**

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2001 (22.03.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 14 403.9 24. März 2000 (24.03.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ENDRICH, Manfred** [DE/DE]; Bergstrasse 13, 97842 Karbach (DE).

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **KOCHANEK, Wolfgang** [DE/DE]; Freiheitsstrasse 57; 67434 Neustadt/Weinstr. (DE).

(74) Anwalt: **ZELLENTIN, Wiger**; Zellentin & Partner GbR, Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR MANUFACTURING METAL PARTS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR FERTIGUNG VON METALLTEILEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing metal bodies by mixing metal compound particles with a binding agent and compacting them to form shaped parts, whereby the binding agent is subsequently removed and the metal compound is reduced to metal by gassing the same with a reductive gas at high temperatures. The reduction is carried out at temperatures lower than the sintering temperature of the reduced metal compound so that the formed reduced shaped bodies, while maintaining their original dimensions to a large extent, have a density less than that of the metal compound used. The metallic matrix obtained in such a manner can be subjected to a post compaction by applying mechanical forces. High-strength steel parts having very low residual porosities and a high geometric tolerance are obtained by sintering the matrix at usual sintering temperatures after compaction.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern, durch Vermischen von Metallverbindungspartikeln mit einem Binder und Verpressen zu Formteilen, wonach man den Binder entfernt und die Metallverbindung durch Begasen mit einem reduktiven Gas bei höheren Temperaturen zum Metall reduziert, wobei man die Reduktion bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur der reduzierten Metallverbindung durchführt, so dass die gebildeten reduzierten Formkörper unter weitgehendem Erhalt ihrer ursprünglichen Geometrie eine Dichte haben, die unter der der eingesetzten Metallverbindung liegt. Die so erhaltenen metallische Matrix kann durch Anwendung mechanischer Kräfte nachverdichtet werden. Wird nach dem Verdichten bei üblicher Sintertemperatur gesintert, werden hochfeste Stahlteile mit sehr geringen Restporositäten und hoher geometrischer Toleranz erhalten.



WO 01/72456 A1

Verfahren zur Fertigung von Metallteilen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallteilen.

Pulvermetallurgisch gefertigte Metallteile werden u.a. in der Automobil- Elektrogeräte- und Schloßindustrie in erheblichem Umfang verwendet. Im wesentlichen sind dabei zwei Fertigungsverfahren zu unterscheiden: die klassische Preßsinter-technik (PM) mit dem Sonderfall des Sinterschmiedens und das Metallpulver-spritzgußverfahren (MIM).

Die nach dem klassischen PM-Verfahren zugänglichen Teile zeichnen sich verfahrensbedingt durch einfache Geometrien aus, die aus relativ groben Pulvern unidirektional gepreßt werden und dünne Stege, enge Bohrungen, sowie Schrägen und Hinterschnitte vermeiden. Typische Teilengewichten reichen von wenigen Gramm (z.B. Schließnüsse in der Schloßindustrie) bis zu etwa einem Kilogramm im Automobilbereich (z.B. Ölpumpenläufer, Kettenräder; ABS-Sensoren). Die Herstellkosten solcher Teile sind gering. Neben der erwähnten Formeinschränkung ist insbesondere die geringe mechanische Belastbarkeit klassischer PM-Teile nachteilig. So besitzen diese im allgemeinen Dichten unterhalb von 7 g/cm^3 und weisen damit ein erhebliches Porenvolumen auf. Dies führt zu einer starken Kerbempfindlichkeit, die den Einsatz klassischer PM-Teile in wechselbelasteten Anwendungen (z.B. schnelllaufende Zahnräder in Getrieben) nicht zulassen. Zwar gelingt es durch Techniken des Doppelpreßsintern die Dichten auf Werte im Bereich von 7 bis zu $7,2 \text{ g/cm}^3$ zu erhöhen, jedoch wird eine annähernd porenfreie Matrix mit Werkstoffdichten oberhalb von $7,4 \text{ g/cm}^3$ nur durch das aufwendige Sinterschmieden erreicht.

Zur Erhöhung der unbefriedigenden Werkstoffdichte klassischer PM-Teile wurde ferner versucht den groben PM-Pulvern zur Verbesserung der Sinteraktivität feinstteilige Metallpulver (z.B. Carbonyleisenpulver) zuzumischen. Neben den hohen Rohstoffkosten und Problemen der Entmischung, scheiterten diese Ansätze bisher daran, daß durch das Eindringen feinstteiliger Pulverteilchen in den Spalt zwischen Stempel und Matrize die Preßwerkzeuge einem hohen Verschleiß unterliegen.

Einen prinzipiellen Ausweg zeigt das Verfahren des Metallpulverspritzgusses (MIM-Verfahren) auf, das in den letzten 10 Jahren zunehmend industrielle Bedeutung zur Serienfertigung geometrisch komplexer Metallteile erlangt hat. Trotz Werkstoffdichten oberhalb von $7,4 \text{ g/cm}^3$ und damit einhergehenden guten mechanischen Festigkeiten, ist die Anwendung dieser Teile bisher beschränkt. Gründe für diese Beschränkung liegen zunächst in den hohen Rohstoffkosten für die benötigten feinstteiligen Metallpulver, die die wirtschaftliche Grenze im Hinblick auf konkurrierende Fertigungsverfahren auf Teilgewichte unterhalb von ca. 50 g begrenzt. Hinzu kommt, daß MIM-Teile während des Herstellprozesses erheblich schrumpfen, so daß sich eine maximal beherrschbare Teilegröße ergibt. Diese liegt unter Berücksichtigung üblicher Toleranzvorgaben bei einem Durchmesser von ca. 50 mm. Aus den genannten Gründen hat ein typisches MIM-Teil ein Gewicht von ca. 2 bis 20 g und liegt bezüglich der Herstellkosten deutlich über dem Preisniveau klassischer Preß-Sinterteile.

Bei dem Verfahren des Metallpulverspritzgusses werden feinstteilige Metallpulver (Partikeldurchmesser typischerweise $<22\mu$, 90%-Punkt), mit einem Binder zu einer homogenen Masse geknetet (Feedstock). Der Binderanteil liegt dabei in Ab-

hängigkeit von Teilchendichte und Morphologie im allgemeinen bei 5 bis 15 Gew.%. Der Binder, der im eigentlichen Endprodukt (gesintertes Stahlteil) nicht mehr auftritt, übernimmt im Verfahrensablauf die Aufgabe die Metallpartikel zu umhüllen und die Masse ohne nennenswerte Entmischung homogen fließfähig zu machen. Die meisten der industriell eingesetzten Binder basieren wie nachfolgend ausgeführt auf dem Zusammenwirken der folgenden drei Komponenten : entfernbare Komponente (K1) , Polymer (K2) und oberflächenaktives Hilfsmittel (K3).

Dieser Feedstock, der die Fließeigenschaften eines gefüllten Thermoplasten besitzt, wird auf konventionellen Spritzgußmaschinen zu Formkörpern (Grünlingen) verarbeitet, wobei dieser Teilschritt des Verfahrens den Formgebungsprinzipien des Kunststoffspritzgießens entspricht und damit die Fertigung geometrisch komplexer Formkörper erlaubt. Aus dem Grünling des Verfahrens wird in einem nachfolgenden Verfahrensschritt mit der Komponente K1 der überwiegende Anteil des Binders entfernt, wobei ein poröses Teil erhalten wird (Braunling), dessen äußere Geometrie praktisch mit der des Grünlings identisch ist und dessen Form durch ein Polymer (Komponente K2) zusammengehalten wird. Durch das Entfernen der Komponente K1 werden Poren geschaffen, die bei der nachfolgenden Pyrolyse des polymeren Skelettes die sich bildenden Pyrolysegase ohne Aufbau eines Binnendruckes (d.h. ohne Schädigung des Bauteils durch Blasen und Risse) nach außen austreten lassen. Es sind dabei sowohl Bindermischungen bekannt, bei denen K2 und K1 homogen ineinander löslich sind als auch solche bei denen diese nach Abkühlen zwei diskrete Phasen bilden /Lit5/.

Das Entfernen der Komponente K1 kann thermisch, chemisch, mikrobiell oder Lösungsmittelbasierend erfolgen. Beschrieben werden z.B. Verfahren bei denen die Komponente K2 Polymere aus folgenden Klassen umfaßt : Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Acrylate, Celluloseacetat, Polyacetale.

Um beim Verspritzen des Feedstocks Entmischungen zwischen Binder und Partikelphase weitgehend zu unterdrücken, wird dem Binder als Fließverbesserer oftmals eine weitere Komponente K3 zugesetzt die oberflächenaktiven Eigenschaften besitzt und so eine möglichst homogene Benetzung der Oberfläche der Metallpartikel erlaubt.

Der erhaltene Braunling wird anschließend in Gegenwart von H₂, H₂/N₂-Gemischen oder im Vakuum bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Legierung gesintert. Dabei zersetzen sich zunächst die Komponenten K2 und K3 und der Braunling schrumpft unter interner Verdichtung um den ursprünglichen Volumenanteil des Binders. Der Schrumpf in x,y,z-Richtung ist dabei in etwa isotrop und liegt je nach Binderanteil und Zusammensetzung bei ca. 13 - 20%. Für eine vorgegebene Geometrie des Sinterlings, ist der Grünling demgemäß in x, y, z mit einem Längenaufschlag von SF=1,13 bis 1,20 auszulegen.

Die Ursprünge dieses Konzeptes gehen auf K. Schwarzwaldner zurück, der 1937 die Herstellung keramischer Zündkerzen beschreibt, sowie auf Arbeiten in den 40-er Jahren, bei der Fertigung von Bauteilen für Urananreicherungsanlagen auf der Formgebung von Nickelpulver mittels organischer Binder basierte /Lit2/. Aufgegriffen und industriell umgesetzt wurde dieses Konzept jedoch erst Ende der 70-er Jahre mit den Patenten von Rivers /Lit3/ und Wiech /Lit4/. Da die Basispatente zum Fertigungskonzept, spritzgegossene Metall- oder Keramikpulver mittels organischer Binder zu formen abgelaufen sind, bzw. deren Konzepte in früheren Arbeiten vorbeschrieben sind kann die Patentsituation als frei angesehen werden. Demgemäß werden am Markt von verschiedenen Anbietern mittlerweile kommerziell fertige Bindermischungen angeboten.

Exemplarisch für die Vielzahl der industriell ausgeübten Verfahren seien hier drei Konzepte genannt, die die Möglichkeiten skizzieren.

EP-PS 125 912 beschreibt ein Verfahren bei dem K2 eine der oben genannten Thermoplaste mit einem Wachs K1 verarbeitet wird.

EP 0 465 940 B1 eine thermoplastische Masse bei der die Komponente K2 ein Polyolefin und K1 ein Polyoxymethylen darstellt, wobei K1 durch Säurekatalyse entfernt und K2 anschließend pyrolytisch ausgetrieben wird.

D-OS 38 08 123 beschreibt ein Verfahren bei dem der Binder aus K2= Polyethylen und K1 = Ölsäuredecylester besteht, wobei als Additiv zur Haftvermittlung zwischen den Metallpartikeln und dem Binder ein Ethylen-Acrylsäurecopolymer zugesetzt wird. K1 wird aus dem Braunling durch Lösungsmittel z.B. Alkohole und oder chlorierte Kohlenwasserstoffe herausgelöst wird.

Bei der Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Binderkomponenten (K1 bzw. K3) kommt es insbesondere bei größeren Wandstärken oftmals zu einem unkontrollierten Einbau von Kohlenstoff in die Matrix der Metallpartikel. Da in Eisenbasislegierungen C-Gehalte oberhalb von ca. 0,9 Gew.% die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtern, beschreibt O.Z. 0050 / 40736 ein spezielles „Verfahren zum Entwachsen und zur Verbesserung der Eigenschaften spritzgegossener Metallteile“. Hier wird der Zusatz von 2- 30 Gew.% , vorzugsweise 4 bis 10 Gew.% eines hochoberflächenreichen Carbonyleisenoxides mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 120 m²/g , vorzugsweise 70 bis 110 m²/g beschrieben, das mit dem Metallpulver intensiv vermahlen dem Binder zugegeben wird. Nach Patentangaben verringert dies den Einbau von Kohlenstoff in die metallische Matrix, indem das Oxid den durch Binderpyrolyse gebildeten Kohlenstoffanteil verringert.

Obwohl das Verfahren des Metallpulverspritzgusses vielfältige technische Möglichkeiten eröffnet, begrenzen die vergleichsweise hohen Rohstoffkosten mit steigendem Teilgewicht zunehmend dessen Wirtschaftlichkeit gegenüber konkurrierenden Fertigungsverfahren. So sind z.B. Teile mit einem Gewicht ab ca. 20 g im

allgemeinen über den Feinguß kostengünstiger zugänglich, da dessen Rohstoffkosten (Kosten der Metallschmelze) deutlich unter den hohen Kosten der beim MIM-Verfahren benötigten feinstteiligen Pulver liegen. Dieser Nachteil wird noch gravierender, wenn man berücksichtigt, daß beim MIM-Verfahren der systemimmanente Schrumpf insbesondere bei größeren Teilen zu einer z.T. unbefriedigenden Statistik der Endmaße führt und damit ein erhöhter Ausschuß einkalkuliert werden muß.

US 4,445,936 bzw. US 4,404,166 beschreibt eine Möglichkeit die Genauigkeit von MIM-Teilen dadurch zu erhöhen, indem diese nach dem Sintern bei 2150°F (1177°C) unter plastischer Verformen der beim Sintern gebildeten metallischen Matrix durch Einlegen in eine Preßmatrize nachverdichtet werden. Bei dem beschriebenen Kalibriervorgang werden nach Patentangaben ohne Ausbildung von Rissen hohe Genauigkeiten erzielt, wobei sich die Dichte gegenüber den gesinterten Teilen minimal erhöht. Werden dabei Oxide als Bestandteil des Feedstocks verwendet, so werden beim Sintern unter Wasserstoff bei ca. 1200°C (2150°F) mit dem „Hammer verformbare“ Teile erhalten deren Volumen gegenüber der ursprünglich geformten Ausgangsgeometrie erheblich geschrumpft ist. Beansprucht und beschrieben werden ausschließlich Formkörper die zunächst gesintert und dann kalibriert werden, d.h. das Endprodukt ist der kalibrierte Sinterkörper dessen Geometrie exakt der Geometrie der Kalibrierform entspricht.

Aufgrund der hohen Rohstoffkosten des MIM-Verfahrens hat es nicht an Versuchen gefehlt, kostengünstige Metallpulver, insbesondere wasserverdünnte und mechanisch gemahlene Metallpulver als Rohstoffbasis einzusetzen /Lit6/. Da das MIM-Verfahren aufgrund der beteiligten Verfahrensschritte jedoch feinstteilige Pulver mit einer guten Rheologie (Verspritzbarkeit des Feedstocks) und einer hohen Sinteraktivität (hohe Enddichte) erfordert, die erwähnten kostengünstigen Pulver dagegen grobkörnig ($> 40 \mu$) und zudem von unregelmäßiger Struktur sind, führt

der Zusatz grobkörniger Pulver immer zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften gegenüber vergleichbaren Teilen die unter Verwendung feinkörniger Pulver gefertigt wurden. Diese Zusammenhänge sind in der Literatur hinreichend untersucht worden. /Lit3/

Denkbar wäre die Synthese feinstteiliger Metallpulver durch Reduktion von Pulvern der korrespondierenden Metallverbindungen (insbesondere deren kostengünstigen Oxiden) in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt. Nachteilig ist hier allerdings, daß eine nahezu vollständige Umwandlung dieser Oxide aus thermodynamischen Gründen Temperaturen erfordert, bei denen die so erzeugten Metallpulver bereits eine erhebliche Sinteraktivität besitzen. Diese hohe Sinteraktivität – die ja andererseits einer der Gründe für den Einsatz solcher feinstteiliger Pulver im MIM-Verfahren sind - führt dazu, daß die Primärkörner an den Korngrenzen bereits bei der Reduktion zu unregelmäßig geformten Aggregaten zusammenfritten. Aufgrund dieser Morphologie sind die rheologischen Eigenschaften eines über die vorgeschaltete Reduktion korrespondierender Metallverbindungen gefertigten Feedstocks unbefriedigend, so daß dieser nur unter Zugabe unverträglich hoher Bindermengen überhaupt verspritzbar ist. Dieser hohe Binderanteil hat jedoch viele Nachteile und führt u.a. zu Entmischungen im Grünling, die im gesinterten Endteil zu Einfallstellen, Fließnähten und Dichteinhomogenitäten führen. Zwar läßt sich über eine Absenkung der Temperatur beim Reduktionsvorgang das Zusammenfritten der Primärpartikel minimieren, jedoch wird in diesem Fall anstelle eines definierten Metallpulvers eine wechselnde Mischung aus Metallpulver und Ausgangsverbindung erhalten, die bei der weiteren Verwendung im Rahmen des MIM-Verfahrens zu einem undefinierten Schrumpfverhalten der Teile beim Sintern führt.

Um dieses Problem zu umgehen wäre der Zusatz von Verbindungen denkbar, die in geringer Konzentration den Metallverbindungen vor deren Reduktion zugemischt werden, um bei den im Rahmen der Umwandlung erforderlichen Tempe-

turen (ca. 550-750°C) ein Zusammenfritten der Primärkörner zu unterdrücken. Verwendet man hier Verbindungen die oberhalb der Reduktionstemperatur thermisch oder chemisch zerstört werden, beschränkt sich Ihre Wirkung auf den Verfahrensschritt der Pulverfertigung, ohne den bei höherer Temperatur ablaufenden, nachgeschalteten Sinterprozeß des MIM-Verfahren zu stören. Allerdings erfordert dieser vorgeschalteten Verfahrensschritt zur Fertigung der Pulver zusätzliche Investitionen, so daß auch hier die Rohstoffkosten zwar deutlich geringer, aber dennoch nicht zu vernachlässigen sind. Hinzu kommt, daß das Handling dieser Pulver in technischem Maßstab umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen erfordert, da die so gefertigten Pulver aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche bereits bei Raumtemperatur zur Selbstentzündung an Luft neigen.

Die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, eine Möglichkeit zu schaffen die technisch /wirtschaftlich bedingte Bauteilobergrenze für MIM-Teile deutlich zu erweitern indem anstelle der bisher benötigten teuren, feinstteiligen Metallpulver kostengünstigere Ausgangsprodukte eingesetzt werden und zugleich der Schrumpf beim Sintern deutlich verringert wird.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt dadurch, daß man anstelle der feinstteiligen Metallpulver ihre korrespondierenden unreduzierten Metallverbindungen (z.B. als preiswerte Oxide) in den Binder einarbeitet und diese erst im Anschluß an die Formgebung des Grünlings unter weitgehendem Erhalt der Ausgangsgeometrie mit einem reduzierenden Gas bei erhöhter Temperatur, auf jeden Fall aber unterhalb der Sintertemperatur zum Metall reduziert. Die notwendige Mindesttemperatur hängt von dem Redoxpotential des betrachteten Kations ab und steigt mit zunehmend unedlerem Charakter des Metalls z.B. von Cu (ca. 270°C) über Ni (ca. 650°C) zu Fe (ca. 700°C) an.

Die reduzierten Formkörper besitzen eine hohe, exakt kontrollierbare Porosität und eine entsprechend geringe Dichte. Sie sind mit einfachen Prinzipien innerhalb enger geometrischer Toleranzen kostengünstig zu fertigen.

Grundsätzlich könne beliebige reduzierbare Metallkationen in freier oder komplex gebundener Form mit beliebigen anorganischen oder organischen, unter den Reduktionsbedingungen flüchtige oder nicht störende Endprodukte bildende Anionen wie z.B. Oxide; Hydroxide, Sulfide, Nitrate, Carbonate, Formiate, Oxalate, Acetate oder Metallate (z.B. Parawolframat) sowie Mischungen solcher Verbindungen eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen werden bevorzugt Oxide oder Mischungen verschiedener Oxide sowie Ammonium-metallate eingesetzt, zumal deren auf das Ausgangsvolumen der eingesetzten Metallverbindung bezogener Metallanteil vergleichsweise hoch ist.

Abgesehen davon, daß die Binderbestandteile bei Verarbeitungstemperatur keine unkontrollierte chemische Reaktion mit den Metallverbindungspartikeln eingehen sollten unterliegt die Zusammensetzung des Binders keiner technischen Beschränkung. Es kann daher auf kommerziell verfügbare Bindersystem zurückgegriffen werden, wobei insbesondere das aus der MIM-Technik hinreichend bekannte Prinzip angewandt werden kann den Binder aus einer leicht entfernbaren (z.B. extrahierbaren) Komponente in Kombination mit einem vercrackbaren Polymer aufzubauen. Da die Metallpartikel in oxidiert Form in den Binder eingearbeitet werden, können ohne Korrosionsprobleme wässrig extrahierbare Bindersysteme eingesetzt werden.

Die Entfernung des Binders kann auf beliebige, an sich bekannte Weise erfolgen, wobei sich für die Maßhaltigkeit der durch Reduktion gebildeten Formkörper im Gegensatz zum üblichen MIM-Verfahren eine Entfernung der vercrackbaren Binderanteile unter oxidierenden Bedingungen in Luft oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen etwa zwischen 400 und 950°C als vorteilhaft erwiesen hat. Durch diese Maßnahme wird eine unter Volumenschumpf verlaufende Teilsinterung der hochporösen Matrix ebenso wie deren unter Expansion ver-

laufende Aufkohlung vermieden, so daß die durch Reduktion gebildete poröse Matrix maßhaltige Teile liefert.

Zur Einstellung enger geometrischer Toleranzen der porösen Formkörper hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reduktion in der Nähe des Äquivalentpunktes abubrechen, um eine unkontrollierte unter Volumenschrumpf verlaufende anschließende Sinterung der gebildeten hochporösen Matrix zu verhindern. Ferner hat es sich zur Erzielung maßhaltiger Teile als vorteilhaft erwiesen, die Metallmatrix zu Beginn der Reduktion an der Oberfläche durch Einbau von Fremdatomen zu verspannen um eine unkontrollierte Sinterung der reduzierten Metallmatrix bei fortschreitender Reduktion zu verhindern. Diese Sinterhemmung kann in einfacher Weise durch Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Gases ermöglicht werden, wobei die Temperatur zur Vermeidung einer Rußbildung auf der durch Reduktion frisch gebildeten Metalloberfläche oberhalb des Boudouardzerfalls aber unterhalb der Sintertemperatur liegen sollte. Zur Verminderung einer unkontrollierten Aufkohlung der Metalloberfläche hat es sich dabei als vorteilhaft erwiesen, dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsgas Ammoniak zuzusetzen.

Die 2-stufige Reduktion kann in einfacher Weise dadurch ermöglicht werden, daß im ersten Teilschritt (Reduktion unter kohlenstoffhaltiger Atmosphäre) in den Reaktor eine niedermolekulare organische Verbindung z.B. ein niederer Alkohol unter Zusatz wässriger Ammoniaklösung eingespeist wird und erst nach Erzielung eines bestimmten (bauteilabhängigen) Teilumsatzes mit Wasserstoff reduziert wird.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften der durch Reduktion hergestellten hochporösen Metallmatrix wurde überraschend gefunden, daß diese im ungesinterten Zustand bei Einwirkung mechanischer Kräfte ein duktiles Fließverhalten quer zur Preßrichtung zeigt. Dieses ungewöhnliche Verhalten ermöglicht es, selbst ohne geteilte Preßstempel durch Anwendung von Druck eine Verdichtung unter gleichzeitiger Formgebung zu erzwingen, wobei innerhalb der so verdichteten Matrix

auch bei komplizierter Bauteilgeometrie eine annähernd homogene Dichteverteilung im Bauteil auftritt. Da die so erzeugten Werkstoffe nach anschließendem Sintern hervorragende mechanische Kennwerte aufweisen, erweitert das Verfahren ohne aufwendige Zusatzschritte die Formgebungsmöglichkeiten der Pulvermetallurgie beträchtlich.

Die durch Reduktion gebildeten porösen Formkörper können

- aufgrund ihrer geringen Dichte entweder direkt als offenporige Metallschäume (Katalysatoren, Schockabsorber) verwendet werden,
- aufgrund der durchgängigen Porenstruktur durch Infiltration oder CVD-Verfahren unter Beibehalt ihrer x-, y-, z-Geometrie in Stahlteile mit reduzierter Porosität und völlig neuartigen Werkstoffeigenschaften umgewandelt werden,
- aufgrund ihres duktilen Fließverhaltens unter Beibehalt ihrer x-y-Geometrie in einem nachfolgenden Schritt vor dem Sintern in Z-Richtung gepreßt und anschließend auf Enddichte gesintert werden,
- aufgrund ihrer hohen Sinteraktivität unter Schrumpfen in x-, y-, z-Richtung in Analogie zum konventionellen MIM-Verfahren gesintert werden.

Die vorliegende Erfindung umgeht somit die genannten Nachteile des Standes der Technik und beschreibt ein Verfahren, das die Rohstoffkosten des MIM-Verfahrens auf einen zu vernachlässigenden Anteil verringert und dabei nur geringe zusätzliche Investitionen erfordert. Dies wird erreicht, indem als Basis-komponente des Feedstocks anstelle teurer feinstteiliger Metallpulver die unreduzierten Metallverbindungen (z.B. als preiswerte Oxide) verwendet werden und

diese erst im Anschluß an die Formgebung des Grünlings zum Metall reduziert werden.

Dieses Verfahren ist nicht auf spezielle Binder beschränkt, und wird nachfolgend exemplarisch an einer kommerziell verfügbaren Binderzusammensetzung (Modellbinder) beschrieben. Vorteilhaft ist dabei die Möglichkeit wasserlösliche Binder einzusetzen, da die oxidische Partikelmatrix hier keinerlei Korrosionsprobleme verursacht.

Beispiel 1:

Eine kommerziell verfügbare Mischung (Firma TEKON: Marktheidenfeld) aus den im MIM-Verfahren üblichen Binderbestandteilen : Polymer (K2=Polyamid), entfernbare Komponente (K1= langkettiger Ester) und Hilfsmittel (K3=Fettsäure) wird mit handelsüblichem Eisenoxid (gemahlenes und flotiertes Fe_3O_4 -Erz mit einer Reinheit von 99,5 % und einem mittleren Partikeldurchmesser von 6-8 μm) in einem diskontinuierlichen Doppel-Z-Knetter bei 175°C durch Kneten zu Feedstock verarbeitet. Dem Binder werden darüber hinaus 5,92 Gew.% Carbonyl-Nickelpulver (INCO 123) (bezogen auf die $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Ni}$) zugegeben. Der zur Verarbeitung benötigte Binderanteil beträgt 9,3 Gew% bezogen auf die Gesamtmasse.

Aus diesem Feedstock werden auf einer konventionellen Spritzgußmaschine Grünlinge mit einem Teilgewicht von 10,49g gespritzt. Nach Entfernen der Komponente K1 durch 12 stündiges Extrahieren der Komponente K1 in Aceton wird der Braunling in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen mehrere Stunden lang bei Temperaturen zwischen 550 und 1250°C gehalten und so zu einer porösen Matrix umgewandelt.

Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen dem ursprünglichen Metalloxid ($5,1 \text{ g/cm}^3$) und dem durch Reduktion gebildeten Eisen ($7,86 \text{ g/cm}^3$) wird bei der Umwandlung der Oxidmatrix im Teileinneren zusätzlich freies Volumen gebildet. Würde die Umwandlung unter Beibehalt der äußeren Abmessungen erfolgen, so wäre theoretisch ein Porenanteil von ca. 65 Vol. % zu erwarten, der sich aus den 33 Vol.% Poren des entfernten Binders ergibt, zuzüglich den ca. 32 Vol. % Porenvolumen, die aus der Reduktion des Oxides stammen. Da jedoch bei Temperaturen oberhalb von ca. 650°C die Umwandlung der Oxidmatrix bereits durch eine Teilsinterung der hochreaktiven Metallpartikel überlagert ist, wird dieser maximale Porenanteil nicht erreicht.

Das Ausmaß dieses Schrumpfvorganges hängt im wesentlichen von der Reduktionstemperatur, der Dauer der Reduktion, der Gaszusammensetzung und der spezifischen Gaseinspeisung (l H₂/h / Kg Braunling) ab. Typische Werte für den Gesamtschrumpf ausgedrückt als SF-Wert liegen dabei zwischen SF=1.03 (Umwandlungstemperatur T_{max} unterhalb von 600°C) und SF=1,20 (T_{max}=800°C). Als SF-Wert wird nachfolgend der Quotient zwischen aktuell betrachteter Länge und der zugehörigen Ausgangslänge im Grünling bezeichnet.

Wird die Umwandlungstemperatur unter 600°C gehalten sind die Vorsinterlinge mechanisch sehr anfällig, da aufgrund der bei diesen Temperaturen noch geringen Oberflächen-Diffusion kaum Sintervorgänge ablaufen. Das sich bildende dreidimensionale Netzwerk aus Metallpartikeln wird demgemäß nur durch sehr schwache Kräfte zusammengehalten.

Das Temperaturprofil bei der Reduktion der Metallverbindungen ist an die Teilegeometrie anzupassen, wobei hohe Wandstärken eher ein langsames Ansteigen der Temperatur erfordern um eine möglichst gleichmäßige Umwandlung innerhalb der Matrix zu erreichen. Wird die Temperatur zu schnell erhöht, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in den äußeren Bereichen sehr hoch, während die vergleichsweise langsame Diffusion des Wasserstoffes in das Teileinnere und die Abdiffusion des gebildeten Wasserdampfes in umgekehrter Richtung dazu führt, daß den nahezu vollständig reduzierten Teilbereichen in Wandnähe noch weitgehend originäre Ausgangsmatrix im Teileinneren gegenübersteht. Gerade bei höheren Temperaturen (>900°C), bei denen aufgrund einsetzender Sintervorgänge das dreidimensionale Partikelnetzwerk anfängt zu schrumpfen, führt die unterschiedliche Dichte zwischen Ausgangs- und Endprodukt zu Spannungen im Teil, die sich im Vorsinterling entweder als Risse oder als Verwerfungen zeigen. Für Teile mit den im MIM-Verfahren üblichen Geometrien und Wandstärken hat sich ein Temperaturprofil bewährt, bei dem die Temperatur von Anfangs 550° innerhalb von 3 bis 8 Stunden auf 800°C erhöht wird.

Da es sich bei der Reduktion des Metalloxides um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es sinnvoll bei der Umwandlung mit einem Überschuß an Wasserstoff zu fahren und das bei der Reaktion gebildete Wasser im Kreislauf auszu-schleusen. Zur Erzielung eines vollständigen Umsatzes des eingesetzten Oxides ist eine möglichst hohe Endtemperatur zu wählen.

Der in vorbeschriebener Weise erhaltene Vorsinterling kann nun in Analogie zum klassischen MIM-Verfahren entweder in einem separaten Verfahrensschritt oder direkt durch weitere Temperaturerhöhung zum Endprodukt gesintert werden. Insbesondere bei dickwandigen Teilen ist dabei dem Endsintern unter Wasserstoff der Vorzug zu geben, da hier bei der hohen Temperatur ein vollständiger Umsatz des Oxides erzielt wird.

Im vorliegenden Fall wurde der bei 850°C reduzierte Braunling bei einer Temperatur von 1280°C über 30 min im Vakuum gesintert. Die erzielte Enddichte entsprach mit 7.55 g/cm³ der beim MIM-Verfahren üblichen.

Im Unterschied zum konventionellen MIM-Verfahren, bei dem bereits der vergleichsweise geringe Schrumpfung von ca. $SF=1,13$ bis $1,20$ insbesondere bei größeren Teilen ein bekanntes Problem darstellt, tritt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren noch zusätzlich der Umwandlungsschrumpfung. Insgesamt errechnet sich daher für die Teile aus Beispiel 1 theoretisch ein sehr hoher Gesamtschrumpfung von ca. $SF=1,5$. Dieser hohe Gesamtschrumpfung ist insbesondere bei Teilen mit unterschiedlichen Wandstärken unbeherrschbar insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß der Angriff des Wasserstoffes von außen erfolgt und damit innere Spannung im Teil vorprogrammiert sind.

Die mit dem hohen Schrumpf verbundene Problematik des Verzuges und der hohen Streuung der Zielmaße läßt sich stark minimieren, wenn wie in Beispiel 2 ausgeführt die Reihenfolge der Verfahrensschritte vertauscht wird.

Beispiel 2:

Aus dem chemisch exakt definierten Braunling des Beispiels 1 wird nun zunächst ohne Zugabe reduzierender Gase ein Sinterkörper (nachfolgend Invert-Sinterling genannt) hergestellt. Dazu wird der Fe_3O_4 -Braunling unter Stickstoff oder Vakuum auf 800 bis 1360° C erhitzt (30 min Haltezeit bei Maximaltemperatur). Dabei wird im Anschluß an die thermische Zersetzung der Binderbestandteile im Temperaturbereich von ca. 350-500°C, oberhalb von ca. 750°C eine Gasentwicklung durch Reaktion des vercrackten Restpolymers aus dem Braunling mit dem Fe_3O_4 beobachtet wird. Diese Reaktion führt zu einem Gewichtsverlust der darauf zurückzuführen ist, daß das vercrackte Restpolymer einen Teil des Fe_3O_4 zu FeO/Fe reduziert. Der auf diese Reaktion zurückzuführende Umsatz hängt von der Invert-sintertemperatur und der eingestellten Gasatmosphäre ab und beträgt im z.B. im Vakuum je nach Maximaltemperatur ca. 4% (850°C) und 28% (1360°C). Verwendet man ein Inertgas (z.B. N_2) so liegen die Umsätze etwas darunter.

Der Invertsinterling besteht demgemäß im wesentlichen aus dem gesinterten Ausgangsprodukt (hier Fe_3O_4 mit Ni), das je nach Maximaltemperatur der Invertsinterung eine Restporosität von ca. 8 Vol.% (1360°C) bis ca. 32 Vol.% (850°C) besitzt. Der Invert-Sinterling ist insbesondere bei höheren Sintertemperaturen (ab ca. 900°C) mechanisch ausgezeichnet stabil und weist trotz relativ hoher Wandstärken keinerlei Verformungen oder Risse auf.

Sein SF-Wert liegt je nach Sintertemperatur zwischen 1,01 (800°C) und 1,15 (1360°C) (s.Abb.3). Die statistische Verteilung der Maße für verschiedene Teile derselben Serie ist mit maximal +/- 0,4% vom Mittelwert auffallend eng. Die Mikro-

dichte der offenporigen Struktur steigt aufgrund der parallel verlaufenden Teilreduktion des Fe_3O_4 mit steigender Invertsintertertemperatur von $5,2 \text{ g/cm}^3$ (Invertsintertertemperatur 700°C) auf $5,5 \text{ g/cm}^3$ (Invertsintertertemperatur 1360°C) an, die Makrodichte nimmt in gleicher Richtung von $3,6$ auf $5,1 \text{ g/cm}^3$ zu.

Der Invert-Sinterling wird in einem anschließenden Schritt in Analogie zu Beispiel 1 zu Eisen reduziert. Als günstig hat sich hier die Umwandlung bei ca. 900°C im H_2/N_2 Gemisch erwiesen. Die erforderliche Reaktionszeit richtet sich dabei nach der Wandstärke der Teile und liegt üblicherweise bei ca. 3 bis 7 Stunden.

Im Unterschied zu dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen ist der bei der Reduktion des Invertsinterlings nach außen auftretende Schrumpf bei Temperaturen unterhalb von 1000°C vergleichsweise gering. So beträgt der SF-Wert zwischen Invertsinterling und Braunling je nach durchlaufener Maximaltemperatur nur ca. $1,005$ bis ca. $1,030$. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich bei der vorangegangenen Sinterung des nicht umgewandelten Fe_3O_4 -Braunlings (Invertsinterung) eine mechanisch stabile Skelettstruktur mit einer inneren Restporosität von ausbildet die je nach angewandter Temperatur bei ca. $8 - 32 \text{ Vol.}\%$ liegt. Der sich aus der Umwandlung des Oxides ergebende Schrumpf äußert sich daher im Unterschied zu Beispiel 1 nicht nach außen, sondern führt unter Beibehaltung der äußere Form dazu, daß die innere Porosität um ca. $32 \text{ Vol.}\%$ ansteigt und damit (je nach vorangegangener Invertsintertertemperatur) nach erfolgter Reduktion bei 43 bis $65 \text{ Vol.}\%$ liegt. Im Unterschied zu den direkt reduzierten Braunlingen aus Beispiel 1 sind die umgewandelten Invertsinterlinge aufgrund der erwähnten Skelettstruktur auch bei vergleichsweise geringer Umwandlungstemperatur weitgehend riß- und verzugsfrei.

Die Makrodichte der reduzierten Invertsinterlinge lag je nach Umwandlungsbedingungen bei ca. $2,6$ bis $4,2 \text{ g/cm}^3$. Die Mikrodichte ergab unabhängig von der

Invertsintertemperatur mit ca. 7,5 bis 7,7 g/cm³ annähernd den theoretisch maximal möglichen Wert.

Die Zugfestigkeit der reduzierten (umgewandelten) Invertsinterlinge entspricht in etwa der von Kunststoffen, jedoch ist das Bruchverhalten ohne elastischen Anteile. Die Zugfestigkeit nimmt mit steigender Invertsintertemperatur zu und erreicht bei 1345°C (Invertsintertemperatur) nach Reduktion im H₂-Strom (900°C ; 3 Stunden) einen typischen Wert von ca. 70 N/mm². In den Fällen, in denen Kunststoff zwar die notwendigen mechanischen Steifigkeit aufweist, jedoch aus Gründen der geringen Wärmebeständigkeit und geringen Wärmeleitfähigkeit konstruktive Probleme bereitet können diese Teile trotz hoher Porosität bereits als eigenständige Teilefamilie konstruktive Aufgaben übernehmen. Die Zugfestigkeit läßt sich geringfügig steigern, wenn der poröse Formkörper mit polymerisierbaren Monomeren z.B. einer Mischung aus Isocyanaten und Polyolen unter Bildung von Polyurethanen infiltriert wird

Wird der umgewandelte Invertsinterling in einem nachfolgenden Schritt bei höherer Temperatur (z.B. im Vakuum bei 1320°C über 1 h) nachgesintert, so steigt die Festigkeit der Teile auf ca. 300 N/mm² bei einer Makrodichte von ca. 5,3 g/cm³. Die Restporosität dieser Teile liegt bei ca. 25 %.

Beispiel 3:

Im Unterschied zu Beispiel 2 wird in diesem Konzept die zeitliche und räumliche Trennung von Invertsinterung und Reduktion aufgehoben, wodurch aufgrund der fehlenden Zwischenabkühlung auch vergleichsweise geringe Invertsinter- und Umwandlungstemperaturen ohne Risse beherrschbar bleiben.

Dazu wird in Analogie zu Beispiel 2 eine aus 150 Teilen bestehende Charge der Braunlinge aus Beispiel 1 im N₂-Strom in den heißen Bandofen eingefahren. Aus den technischen Abmessungen des Ofens, der eingestellten Temperatur der 5

Heizzonen (300/600/900/900/900°C) und der Bandgeschwindigkeit errechnet sich dabei eine Aufheizrate von ca. 20°C/min. Nach Erreichen der 4. Heizzone (900°C) wurde der Bandvortrieb ausgestellt, 30 min unter N₂ gehalten und anschließend bei dieser Temperatur durch Zugabe von 1,5 Nm³ H₂/h die Oxidbestandteile des Braunlings innerhalb von 2 Stunden zu Eisen reduziert. Als vorteilhaft hat sich dabei ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff mit Kreislauffahrweise unter gleichzeitiger Ausschleusung des gebildeten Wassers erwiesen.

Die erhaltenen Teile, nachfolgend DI-Sinterlinge genannt (Direct-Inversion) zeigen bei einer Temperatur von 900°C annähernd die gleichen geometrischen Maße wie die eingesetzten Braunlinge, wobei die SF-Werte durch entsprechende Gas- und Prozeßführung in gewissen Grenzen rißfrei gesteuert werden können. Die optimale Prozeßführung ist dabei von der Geometrie der Teile (insbesondere deren spezifischer Oberfläche), der spezifischen Beladung des Ofens und der im Ofen eingestellten Wasserdampfkonzentration abhängig, die sich wiederum aus verschiedenen anderen Prozeßparametern wie z.B. Gasdurchsatz und Ofenvolumen ergibt. Bei entsprechend hoher Beladungsdichte werden überraschenderweise sogar DI-Sinterlinge erhalten, die größer sind als die eingesetzten Braunlinge (gefunden wurden Werte bis zu SF=0,89).

Das aus den Volumina der ehemaligen Binderbestandteile und dem Umwandlungsschrumpf (Reduktion von Fe₃O₄ zu Fe) entstehende Porenvolumen liegt im Bereich von 60 bis 70 Vol.%, d.h. die Entfernung des Binders und die Umwandlung verlaufen bei entsprechender Prozeßführung unter weitgehendem Beibehalt der äußeren Geometrie bei gleichzeitigem Aufbau einer hohen, homogen verteilten inneren Porosität.

Die so hergestellten DI-Sinterlinge zeigen zwar erwartungsgemäß eine geringe Zugkraft von ca. 10 bis 20 N/mm² sind jedoch im Hinblick auf die geringe Makrodichte von ca. 2,6 g/cm³ aussichtsreiche Kandidaten in solchen Anwendungen in

denen Metallschäume (z.B. Heißgas-Filter; crash absorber) diskutiert werden. Diese Metallschäume sind bisher nicht aus Stahl sondern verfahrensbedingt lediglich aus solchen Legierungen zugänglich, die vergleichsweise geringe Schmelzpunkte haben. (z.B. Zersetzung von TiH_x in Al und Zn-Schmelzen)

Beispiel 4:

Die nach Beispiel 3 gefertigten DI-Sinterlinge wurden bei hohen Temperaturen (z.B. 1320 °C über 1 Stunde im Vakuum) gesintert. Dabei schrumpften die Teile erwartungsgemäß und die Makrodichte erhöhte sich auf ca. 7 g/cm³. Gleichzeitig steigt die erreichbare Zugfestigkeit auf ca. 400 N/mm².

Erstaunlicherweise gelingt es die Toleranzen der endgesinterten Teile trotz Schrumpffaktoren oberhalb von 1,3 innerhalb vergleichsweise enger Grenzen einzustellen. So ist die Statistik der Maße mit +/- 0,7 % trotz wesentlich höherem Schrumpf nicht schlechter als die des üblichen MIM-Verfahrens.

Beispiel 5:

Eine aus Feedstock des Beispiels I gefertigte Tablette mit dem Durchmesser 27 mm und der Höhe 25 mm wurde entbindert und der so erhaltene Braunling unter N₂/H₂ wie in Beispiel 3 beschrieben in einen hochporösen DI-Sinterling umgewandelt. (Reaktionszeit 5 Stunden ; T=900°C). Der so erhaltene DI-Sinterling (Dichte 2,74 g/cm³) war gegenüber dem Grünling praktisch nicht geschrumpft und hatte einen Durchmesser von 26,85 mm und eine Höhe von 25,0. Er wurde in eine Preßmatrize (Durchmesser 27 mm eingelegt und mit Ober- und Unterstempel bei einem vorgegebenen Pressendruck verpreßt. Der erhaltene Formkörper, nachfolgend PDI genannt (Pressed after Direct Inversion) wies mit steigendem Preßdruck eine zunehmende Dichte auf.

Dieser PDI wurde anschließend im Vakuum gesintert (10 °C/min ; 1320 °C über 1 Stunde; Vakuum).

Die Auswertung der so erhaltenen Sinterlinge zeigt, eine mit der Dichte des PDI und damit mit dem Preßdruck ansteigende Sinterdichte. Unter Berücksichtigung der in der Pulvermetallurgie üblicherweise angewandten Drücke von max. 6 t/cm², ergibt sich eine Preßdichte des PDI von ca. 6,4 g/cm³ die beim Sintern zu einer Enddichte von 7,5 g/cm³ führt. Bei Anwendung hoher Drücke (15 t/cm²) wurde eine Dichte im PDI von 7,14 erhalten, die zu einer Sinterdichte von 7,62 führte. Die Tatsache, daß die experimentell beobachtete Dichte auch bei Anwendung hoher Preßdrücke mit 7,62 g/cm³ unterhalb der theoretischen Dichte der gebildeten FeNi8 Legierung (ca. 7,9 g/cm³) liegt, ist durch geringe Verunreinigungen des bergmännisch geförderten Ausgangsmaterials (Fe₃O₄-Gehalt > 99,5%) begründet ist. Diese im Erz enthaltene Gangart ist im Schliff des Sinterlings als Verunreinigungen sichtbar und weist sich in der Mikrosonde als Phosphate und Silicate aus. Da der Durchmesser dieser homogen verteilten Einschlüsse sehr gering ist, (üblicherweise ca. 1 µm, in Ausnahmefällen bis ca. 10 µm) beeinflusst er die Werkstoffeigenschaften nicht. So wurden an Werkstoffproben Zugfestigkeiten von ca. 650 bis 720 N/mm² bei HB-Werten von >200 bestimmt. Dies ist bemerkenswert, da der Werkstoff entsprechend seiner Vorgeschichte praktisch keinen Kohlenstoff enthält. Die metallographische Untersuchung der Teile belegt, daß die metallische Matrix des Werkstoffes extrem feinkörnig, absolut homogen und porenfrei ist.

Wird der Sinterling anschließend unter Aufkohlung gehärtet und angelassen, so steigt die Härte auf 52 HRC bei einer gleichzeitigen Zunahme der Zugfestigkeit auf > 1000 N/mm².

Mit einem synthetischen gefällten Eisen-Oxid (handelsübliches Bayferrox ®) wurde erwartungsgemäß eine einschlüsselfreie metallische Matrix erhalten. Im Hinblick auf die ohnehin sehr hohen mechanischen Festigkeiten, die auf Basis des

bergmännisch geförderten Oxids erhalten wurden, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf den Einsatz hochreiner Ausgangsstoffe jedoch aus Kostengründen im allgemeinen verzichtet werden.

Die Zähigkeit und Kerbschlagzähigkeit der nach Beispiel 5 gefertigten Werkstoffe ist hoch. Selbst wenn der beim PDI angewandten Preßdruck nur $2,6 \text{ t/cm}^2$ beträgt und als Sinterdichte demgemäß nur ca. $6,95 \text{ g/cm}^3$ erhalten werden, beträgt die Zugfestigkeit über 500 N/mm^2 . Im Unterschied zu konventionellen PM-Werkstoffen mit vergleichbarer Dichte überrascht bei diesen Teilen die deutlich höhere Zugfestigkeit und die wesentlich geringe Kerbschlagempfindlichkeit, die auf das extrem feinkörnige Gefüge zurückzuführen ist. Damit können über das erfindungsgemäße Verfahren auch bei vergleichsweise geringen Drücken Materialeigenschaften erzielt werden, die denen unter Anwendung vergleichbarer Preßdrücke hergestellten konventionellen PM-Teilen deutlich überlegen sind. Bei vorgegebener Pressenleistung sind damit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich größere Teile herstellbar, als dies bei der klassischen PM möglich ist.

Zum Schutz der Preßmatrize hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den hochporösen DI vor dem Verpressen zumindest teilweise mit einem handelsüblichen Öl zu tränken. Dieses niedrigviscose Öl tritt bei der anschließenden Verpressung aus der Matrize aus und führt zu einer homogenen Dichteverteilung im Preßkörper. Da im Unterschied zur klassischen Preßsintertechnik an dem Preßvorgang des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Pulver, sondern ein tränkbarer poröser Formkörper beteiligt sind, kann durch diese einfache Maßnahme die Standzeit der Preßwerkzeuge erheblich erhöht werden ohne daß es beim nachfolgenden Füllvorgang der Form zur Bildung schmierender Pasten kommt.

Mit steigender Dichte des PDI (d.h. mit steigenden Preßdrücken) wird die Porosität des DI-Sinterlings durch Verdichtung in Z-Richtung zunehmend eliminiert. Die nach dem Pressen im Formkörper verbleibende Porosität verschwindet beim Sin-

tern auf Enddichte und führt hier zu einem Sinterschrumpf der in erster Näherung in x-, y- und z-Richtung gleichmäßig auftritt. Unter Berücksichtigung technisch beherrschbarer Preßkräfte (ca. 6 t/cm²) wird eine Vorverdichtung auf ca. 6,4 g/cm³ erzielt, so daß der verbleibende Sinterschrumpf in x und y Richtung bei ca. 5,5 % (SF=1,055) liegt. Dieser Wert liegt deutlich unter dem SF-Wert der bei gleicher Werkstoffklasse im MIM-Verfahrens zu berücksichtigen ist (ca. SF(MIM)=1,175). Innerhalb vorgegebener Fertigungstoleranzen sind daher nach dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich größere Bauteilgeometrien technisch beherrschbar. Die Genauigkeit des Verfahrens ist abhängig von der Geometrie des Bauteiles und dessen Vorverdichtung vor dem Sintern. Bei einer Verpressung auf ca. 6,4 g/cm³ werden Toleranzen von unter 0,3 % bezogen auf die Zielmaße prozeßsicher beherrschbar. Auf zusätzliche Kalibrierschritte kann daher im allgemeinen verzichtet werden.

Beispiel 6:

In der klassischen Preßsintertechnik ist die Verdichtung eines „einhöhigen“ Formkörpers, d.h. einer Geometrie die in Z-Richtung nur *eine* Höhe aufweist (z.B. die Tablette des Beispiels 5) einfach. Soll dagegen ein Teil mit verschiedenen Höhen gefertigt werden, so erfordert theoretisch jede Höhe einen eigenen Stempelvortrieb um ohne Dichtegradienten im betrachteten X,Y Bereich eine individuelle Verdichtung in Z-zu ermöglichen. Dieses Problem führt in der klassischen PM bei mehrhöhigen Teilen zu der Notwendigkeit einer Vielzahl einzeln anzusteuender Stempel. Die zugrundeliegenden Pressen und Werkzeuge sind demgemäß sehr aufwendig und entsprechend teuer. Besonders kritisch wird es, wenn statt zwei oder dreihöhigen Formteilen Geometrien mit einer kontinuierlichen Änderung der Höhe (z.B. einer schrägen Kante) oder Hinterschnitten in Preßrichtung zu fertigen sind. So sind in der klassischen PM solche Geometrien bisher nur mit extrem auf-

wendigen Werkzeugen oder über die mechanische Nacharbeit entsprechender Rohlinge zu fertigen.

Theoretisch wäre diese Problematik auch bei der Verdichtung des DI aus Beispiel 5 zu erwarten. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß dessen hochporöse Matrix beim Pressen duktile Eigenschaften aufweist und die Fähigkeit besitzt zum Ausgleich von Dichteunterschieden in gewissen Grenzen in x und y Richtung Material quer zur Preßrichtung zu verschieben. Unter Ausnutzung dieses duktilen Verhaltens wurde mit einer einfachen 2-teiligen Preßform aus Ober- und Unterstempel bei einem Preßdruck von 6 to/cm² ein schrägverzahntes Kegelzahnrad mit Modul 0,76 und einem Durchmesser von D=53 mm gefertigt. Trotz unterschiedlicher Höhen (2 mm an der Außenkante, 6 mm im Zentrum) wurde über den gesamten Querschnitt des gesinterten Zahnrades (1320°C ; 1h ; Vakuum) eine Dichte von 7,48 g/cm³ erhalten. Die Oberflächenhärte betrug einheitlich 209 bis 212 HB187/2,5. Die Streuung des Durchmessers im gesinterten Zahnrad war mit +/- 0,06 mm sehr gering.

Beispiel 7

Dieses Fließverhalten in Kombination mit der Tatsache, daß im Unterschied zur klassischen Preßsintertechnik bei dem vorliegenden Verfahren kein Pulverhaufen, sondern ein homogener, geometrisch eng definierter Formkörper in die Preßform eingelegt wird, erlaubt es, innerhalb gewisser Grenzen die Formtrennebene des Preßwerkzeuges gegenüber der Außenkante des Bauteils zurückzusetzen. Betrachtet man ein umlaufend verzahntes Zahnrad, so verläuft in der klassischen Preßsintertechnik die Formtrennung zwangsläufig an der Außenkante des Bauteils, mit der Folge, daß dieses Zahnrad als PM-Teil oftmals eine unzulässige scharfe Gratbildung an der Laufflanke aufweist, die zudem unzulässig hohe Punktkräfte ins Bauteil einleitet. Bei dem vorliegenden Verfahren kann dies in

einfacher Weise dadurch vermieden werden, daß die Trennung der Preßstempel nicht auf der Zahnkante verläuft, sondern einige 1/10 mm in das Bauteil eingezogen wird. Die Zahnkante selber kann nun verrundet ausgebildet werden. Trotz des dadurch in Preßrichtung entstehen Hinterschnittes verdichtet sich infolge duktilen Querflusses auch die im Hinterschnitt liegende Teilkontur und es ergeben sich bei richtiger Auslegung keine nennenswerten Dichte- und Festigkeitsunterschiede im gesinterten Bauteil. Die Entformung des Preßlings erfolgt über eine zweite beim Preßvorgang geschlossene Trennebene in der Preßmatrize.

Beispiel 8

Das in Beispiel 7 angesprochene duktile Fließverhalten ermöglicht es, innerhalb gewisser Grenzen, in der Preßmatrize auch solche Formkonturen mit Material zu füllen, deren betrachtete Teilkontur in dem in die Form eingelegten porösen Formkörper nicht vorgebildet sind. D.h. der poröse Formkörper muß nicht zwangsläufig die in Preßrichtung expandierte Form des verpreßten Körpers darstellen.

Damit ergeben sich gegenüber der klassischen Preßsintertechnik deutlich erweiterte Formgebungsmöglichkeiten. So lassen sich unter Ausnutzung dieses Fließverhaltens in einfachster Weise formschlüssiger Verbindungen zwischen zwei Werkstücken herstellen.

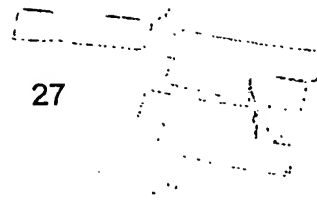
Dazu wird ein in Analogie zu Beispiel 5 hergestellter PDI (Einlegeteil A, Preßdichte 6,4 g/cm³) gefertigt und als Einlegeteil in eine Preßmatrize eingesetzt. Auf diesen PDI wird anschließend ein nach Beispiel 3 gefertigter poröser DI aufgesetzt und unter Ausnutzung des duktilen Fließverhaltens quer zur Preßrichtung formschlüssig mit Einlegeteil A verpreßt. Die beiden preßtechnisch verbundenen Teile werden nun gemeinsam gesintert. Da beide Teilgeometrien (eine gleiche Vorverdichtung vorausgesetzt) beim Sintern identisch schrumpfen ist der Teileverbund

starr, wobei die ursprüngliche Trennstelle aufgrund der hohen Vorverdichtung und der hohen Sinteraktivität der feinstteiligen Pulver beim Sintern ausheilt. Dies erweitert die Palette der technischen Möglichkeiten deutlich, da in der klassischen Preßsintertechnik die bei größeren Bauteilen zwangsläufig benötigten hohen Preßkräfte, die zugängliche Teilegröße auf ca. 100 cm^2 (projizierte Preßfläche) beschränken. Eine sequentielle Verpressung ist in der klassischen PM nicht möglich, da miteinander verpreßte Flächen keinen nennenswerten Sinterverbund eingehen und eine homogenen Füllung des Preßwerkzeuges mit Pulverpartikeln um eingelegte Konturen herum im allgemeinen nicht möglich ist

Dabei ist es vorteilhaft Teile mit einer hohen Raumerfüllung oder Teile mit Durchbrüchen in zueinander senkrecht stehenden Ebenen so aufbauen zu können, daß die zu verpressenden Einzelgeometrien jeweils preßtechnisch optimal aufgebaut sind. Das Konzept eröffnet darüber hinaus einen unkomplizierten Zugang zu Verbundteilen aus unterschiedlichen Werkstoffen, sofern für beide Werkstoffe ein in den Sinterparametern überlappendes Regime gefunden werden kann.

Beispiel 9

Wie in Beispiel 8 dargestellt, sind PDI und poröser Formkörper DI nicht zwangsläufig geometrisch ähnliche, lediglich in z-Achse gestauchte Körper. Da die duktilen Fließeigenschaften des DI ein Verschieben von Material quer zur Preßrichtung erlauben, ist es möglich, geometrisch komplexe Formen mit fließenden Übergängen (Multihöhen-Teile) in einfach aufgebauten Preßformen dadurch zu fertigen, daß ein in der Grundgeometrie identischer poröser Formkörper im hinteren Schaft stempelförmig um das bei der Verpressung benötigte Zusatzvolumen verlängert wird. Dabei ist das Zusatzvolumen so auszulegen, daß es das zur Verdichtung benötigte Material der Zielgeometrie speichert. Eine ungestörte Verdichtung angenommen (d.h. hier z.B. $6,4 \text{ g/cm}^3$ bei 6 to/cm^2) wäre dies im Fall des in



Beispiel 3 beschriebenen DI ($2,54 \text{ g/cm}^3$) theoretisch das ca. 2,52-fache des zu verdichtenden Zielvolumens.

Dieses Vorgehen führt insbesondere dann zu relativ einfach aufgebauten Preßformen, wenn in einem betrachteten Bauteil neben geometrisch einfach zu verdichtenden (z.B. einhöhigen) Untergeometrien zusätzlich filigrane Multihöhenkonturen vorliegen.

Die Anwendung dieses Prinzips ermöglicht eine hohe Flexibilität zur Fertigung geometrisch ähnlicher Teile, da in einfacher Weise ein zunächst noch geometrisch undifferenziertes Massenteil (z.B. ein nach Beispiel 3 gefertigter Schlüsselrohling) in einem nachfolgenden Preßschritt mittels eines codiert einstellbaren Preßwerkzeug in eine teilspezifische Endkontur überführt werden kann.

Obwohl bei komplexeren geometrischen Strukturen die durch Querverdichtung erzielte Dichte im PDI naturgemäß nicht die Homogenität erreicht, die bei Verdichtung einer geometrisch einfachen Tablette erzielt werden kann, werden aufgrund der ausgezeichneten Werkstoffeigenschaften auch in solchen Bereich die beim Pressen nicht vollständig verdichtet werden nach dem Sintern sehr gute Zugfestigkeiten und Kerbschlagwerte beobachtet. So genügt in einem kritisch zu verdichtenden Teilbereich bereits die vergleichsweise geringe Vorverdichtung auf ca. 5 g/cm^3 um bei dem in vorliegendem Beispielen angesetzten Werkstoff FeNi8 auch in diesem Teilbereich nach dem Sintern eine Dichte von $6,9 \text{ g}$ zu erzielen. Dies führt nach dem Sintern zu einer Zugfestigkeiten von ca. 500 N/mm^2 .

Insgesamt bietet das Verfahren bei vergleichbaren Werkstoffeigenschaften gegenüber dem konventionellen Metallpulverspritzguß einen deutlichen Wettbewerbsvorteil. Die geringen Rohstoffkosten und der deutlich geringere Sinterschrumpf erlauben dabei die Fertigung weit auskragender Geometrien die beim Sintern klassischer MIM-Teile nicht beherrschbar sind. So ist es möglich über eine

Unterfütterung mit Stützgeometrien, diese auskragende Teilstrukturen beim Sintern zu stabilisieren und diese Stützgerüste nachträglich mechanisch zu entfernen. Dieses Konzept ist beim klassischen MIM-Verfahren aufgrund der prohibitiv hohen Rohstoffkosten im allgemeinen unwirtschaftlich.

Wie in den Beispielen 5 ff ausgeführt, müssen die porösen Formkörper zum Verpressen in eine Form eingelegt werden. Um die Kosten dieses zusätzlichen Schrittes zu minimieren sind Zykluszeiten von wenigen Sekunden erforderlich. Der Preßvorgang selber liegt dabei im allgemeinen im Bereich unter 1 sec und erfordert keine Haltezeit. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt daher in der Zuführung der Teile zur Preßform, die zur Minimierung der Kosten automatisiert erfolgen sollte. Aufgrund der hohen Stabilität der porösen Formkörper ist dies problemlos möglich, sofern diese innerhalb relativ enger Toleranzen gefertigt und damit ohne Toleranzprobleme in die vorgegebene Preßkavität eingelegt werden können.

Bei einfachen Bauteilgeometrien ist dies problemlos möglich, da beim Einlegen eines untermaßigen Formkörpers zwar ein Spalt zwischen Preßform und Formkörper verbleibt, sich dieser jedoch beim Pressen durch Querverschiebung des Materials füllt. Ebenso ist ein gewisses Übermaß erlaubt, wenn die Preßform eine Einführungsschräge aufweist und so ein stumpfes Abscheren von Material an der Formkante vermieden wird.

Kritischer wird es jedoch, wenn beim Einlegen der Formkörper Stichmaße einzuhalten sind, da das hochporöse Material zwar problemlos Druckkräfte aber mit ca. 10 bis 20 N/mm² nur in sehr geringem Maße Zugkräfte aufnehmen kann. Soll beispielsweise ein Formkörper in der Geometrie einer „8“ verpreßt werden, so muß dieser beim Einlegen in die Preßform auf zwei stehende Zapfen aufgesetzt werden. Ist die Abweichung vom Sollmaß dabei so, daß auf das Teil beim Auffädeln eine Zugspannung ausgeübt wird (im betrachteten Fall wäre die poröse „8“ also zu

klein ausgefallen) , reißt das Teil, wobei sich die gebildeten Bruchpforten voneinander entfernen. Ist im Umfeld dieser Bruchpforten teilespezifisch genügend Material vorhanden, so heilen diese Bruchpforten beim Verpressen aus, da aufgrund des duktilen Fließverhaltens aus den übrigen Partien des Teiles Material nachfließt. Aufgrund der hohen Sinteraktivität ist nach dem Sintern das Material homogen und besitzt auch an der ausgeheilten Bruchpforte die gleiche hohe Zugfestigkeit wie die übrige Matrix.

Ist der Materialquerschnitt am Knotenpunkt der „8“ jedoch gering, so reicht das duktile Fließverhalten nicht aus um das zwischen den Bruchpforten fehlende Material durch die benachbarten geringen Fließquerschnitte senkrecht zum eigentlichen Druckgradienten zu transportieren. In diesem Fall verbleibt auch nach dem Sintern eine Bauteilschädigung.

Aus den genannten Gründen ist bei den meisten Bauteilen in x/y die Einhaltung relativ enger Toleranzen des porösen Formkörpers notwendig. Als Größenordnung kann hier eine Abweichung von $\pm 1,5\%$ angesetzt werden.

Da die Reduktion der oxidischen Bauteilmatrix eine Diffusion der reduzierenden Gase (z.B. H_2) in die Bauteiltiefe erfordert, so führt dies beim Verwenden von reinem Wasserstoff dazu, daß filigrane Teilgeometrien bereits vollständig umgewandelt sind, während Teilgeometrien mit hohen Wandstärken in der Mitte noch nennenswerte Oxidanteile enthalten. Diese Diffusionsfront zwischen Metalloxid und durchreduzierter metallischen Matrix ist oftmals mit bloßem Auge klar zu erkennen. Wie in Beispiel 1 und 2 ausgeführt, besitzt das vollständig reduzierte Material auch unterhalb der üblichen Sintertemperaturen bereits eine gewisse Sinteraktivität. Dies führt dazu, daß filigrane Teilgeometrien dazu neigen bereits erhebliche zu schrumpfen, während das Material in kompakteren Teilgeometrien noch keinen vollständigen Umsatz zeigt. Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß es bei kritischen Bauteilen d.h. solchen mit wechselnden Wandstärken und einzuhaltenden Stichmaßen unter Verwendung von reinem Wasserstoff schwierig ist,

Prozeßparameter zu finden die eine befriedigende Prozeßstatistik der Abmessungen d.h. einheitliche reproduzierbare SF-Werte über das ganze Bauteil zu garantieren. Das Problem verstärkt sich noch, wenn bei technisch relevanten Chargengröße zu den genannten Problemen noch Inhomogenitäten in der Gasführung technischer Apparate kommen, so daß sich auch über die betrachtete Gesamtcharge unterschiedliche SF-Werte ergeben.

Durch Zumischen von grobem verdüsten Pulver zur Feedstockmischung kann hier oftmals die Sinteraktivität so herabgesetzt werden, daß auch die erwähnten dünnwandigen Geometrien nicht unzulässig schrumpfen, jedoch geht dies im allgemeinen mit einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften und einer Erhöhung des Preßdruckes einher.

Beispiel 10

29 Teile eines aus Feedstock des Beispiels I gefertigten Braunlings mit einem Grünlingsgewicht von 10,5 g einem Durchmesser $DX=25,42$; $DY = 25,42$ und der Höhe $H=12,96$ wurden in einem gasdichten Ofen mit Gasumwälzung und Abgasfackel auf einem Lochblech liegend mit $20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ auf 900°C erhitzt und anschließend von unten durchströmt bei dieser Temperatur mit $0,6\text{ Nm}^3\text{ H}_2 / \text{h}$ reduziert.

Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden hatte sich das Gewicht der Teile durch Reduktion des Oxides auf 7,1 g verringert. Die Teile hatten ein hell grau metallisches Aussehen und waren im Bereich der dünnwandigen Außenbögen (Wandstärke $1,1 * 0,9\text{ mm}$) um den Faktor 1,05 bis 1,09; im dickwandigen Zentrum dagegen nur um $SF=0,98$ bis 1,015 geschrumpft. Beim manuellen Einlegen dieser Teile in die Preßform rissen die dünnen Außenbögen. In den so gepreßten Bauteilen waren eindeutig Haarrisse zu sehen, die im Funktionstest der anschließend gesinterten Teile zum Bauteilversagen führten.

Bei identischer Anordnung wurden die 29 Teile in einem zweiten Versuch statt mit H_2/N_2 mit 0,6 Nm³/h eines Gasgemisches aus $CO/H_2/CH_4$ (30/65/5-Vol.%) durchströmt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden hatte sich das Gewicht der Teile durch Reduktion des Oxides auf 7,2 bis 7,4 g verringert. Die Teile hatten ein dunkelgrau metallisches Aussehen und waren in X und Y einheitlich um den Faktor 0,985 bis 1,015 % geschrumpft. Auf der Oberfläche einiger Teile waren insbesondere im Bereich von Kanten und dünnwandigen Geometrien Kohlenstoffablagerungen zu sehen, die auf einen Boudouard-Zerfall des CO an der frisch gebildeten Eisenoberfläche zurückzuführen sind. Gleichzeitig waren diese dünnwandigen Geometrien von 25,42 mm auf 26,4 mm aufgequollen.

Beispiel 11:

Der Versuch aus Beispiel 10 wurde zur Unterdrückung des Boudouard-Zerfalls unter Zusatz von 5 Vol.% NH_3 wiederholt, wobei gleichzeitig dem System zur Erhöhung des O : C Anteiles Wasser zugegeben wurde. Die Teile zeigten keinerlei Kohlenstoffablagerungen bei einem SF-Wert von 0,975 bis 1,02

Beispiel 12:

150 Teile des in Beispiel 7 beschriebenen Braunlings wurden in einem gasdichten Umluftofen unter Einspeisung von 20 l N_2 /min auf 900°C erhitzt. In diesen Ofen wurde anschließend 2 Stunden lang 500g/h einer ammoniakalischen Ethanol-Lösung zudosiert (870 g 96- Ethanol mit 130 g 25%-iger wässriger NH_3 -Lösung). Die austretenden Gase wurden abgefackelt. Nach 2 Stunden wurde im N_2 -Strom abgekühlt. Die Teile waren metallisch grau und zeigten ein einheitliches Gewicht von 7,15 bis 7,35 g. Die Teile wiesen an der Oberfläche keinerlei sichtbare

Kohlenstoffablagerungen auf. Der Schrumpf der Teile lag über das gesamte Teil einheitlichen bei $SF=0,97$ bis $1,02$ bei einem Ausschuß von $2,7\%$. Die Maße der Teile entsprachen damit innerhalb einer Streubreite von $\pm 0,4 - 0,2$ mm denen des ursprünglich eingesetzten Braunlings. Die Teile konnten der Preßform automatisiert zugeführt werden. Nach dem Sintern dieser Teile bei 1280°C im Vakuum wurde bei einigen Teilen ein unzulässig hoher C-Gehalt festgestellt, der zu partiellen Anschmelzungen führte.

Beispiel 13:

300 Teile des in Beispiel 7 beschriebenen Braunlings wurden in einem gasdichten Umluftofen unter Einspeisung von $20\text{ l N}_2/\text{min}$ auf 900°C erhitzt. In diesen Ofen wurde anschließend 1 Stunden lang $1,1\text{ Kg/h}$ einer ammoniakalischen Ethanol-Lösung zudosiert (870 g 96%-iges Ethanol mit 130 g 25%-iger wässriger NH_3 -Lösung). Die austretenden Gase wurden abgefackelt. Nach 1 Stunde wurde weitere 2 Stunden unter Wasserstoff ($2\text{ m}^3/\text{h}$ reduziert. Anschließend wurde im N_2 -Strom abgekühlt. Die Teile waren metallisch grau und zeigten ein einheitliches Gewicht von $7,12\text{ g}$. Sie wiesen einen C-Gehalt von ca. $0,75\%$ auf und hatten über das gesamte Teil einen einheitlichen Schrumpf von $0,99$ bis $1,01$.

Die porösen Teile wurden mit einem kommerziell erhältlichen Mineralöl getränkt und anschließend in einer Preßform unter Anwendung eines Druckes von 28 to verpreßt. Die erhaltenen Preßlinge wiesen eine Makrodichte von $6,3$ bis $6,4\text{ g/cm}^3$ bei einer Mikrodichte von $7,55\text{ g/cm}^3$ auf. Das Sintern dieser Teile erfolgte bei 1280°C unter Wasserstoff ($7,5^{\circ}\text{C/min}$; 1 Stunde Haltezeit bei Maximaltemperatur). Die Teile hatten nach dem Sintern ein Gewicht von einheitlich $6,98\text{ g}$, eine Makrodichte von $7,5\text{ g/cm}^3$ und waren unter Schlageinwirkung duktil verformbar. Nach Härten und Anlassen der Teile bei 940°C ($\text{HRC}=52$) wiesen sie unter definierten Testbedingungen eine Zugfestigkeit von $2,2\text{ kN}$ auf, die im betrachteten

Bauteil rechnerisch einer Zugfestigkeit von ca. 1100 N/mm² entsprach. Die Streuung der Maße in Durchmesser und Höhe lag mit 24,2 +/-0,08 innerhalb einer engen Toleranz.

Beispiel 14:

Die Teile wurden analog zu Beispiel 13 gefertigt, jedoch wurden die porösen Formkörper nach erfolgter Umwandlung mit einer konzentrierten ammoniakalischen $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ Lösung infiltriert und unter Wasserstoff bei 900°C im Bandofen (Verweilzeit insgesamt 1,5 h) auf Cu^0 reduziert. Die Teile zeigten eine Kupferfarbe auf metallisch grauer Matrix, die sich homogen ins Teil hinein fortsetzte. Diese Teile wurden wie in Beispiel 13 ausgeführt gepreßt, gesintert, gehärtet und angelassen. Im Vergleich lag die Zugfestigkeit ca. 10% höher als die der Vergleichsteile aus Beispiel 12 ohne Cu-Infiltration.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines plastisch verformbaren Metallkörpers definierter Geometrie durch Vermischen von Metallverbindungspartikeln mit einem Binder und Verpressen zu Formteilen, wonach man den Binder entfernt und die Metallverbindung durch Begasen mit einem reduktiven Gas bei höheren Temperaturen zum Metall reduziert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur der reduzierten Metallverbindung durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallverbindungen um Metalloxide oder deren Mischungen, insbesondere um Eisenoxide (z.B. Magnetit oder Ruthneroxide) und/oder Nickeloxid und/oder Molybdänoxid handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion bei Temperaturen von etwa zwischen 550 und 1050°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Bindermischung aus einer entfernbaren, z.B. löslichen und einer stabilen, z.B. unlöslichen Komponente verwendet, die entfernbare Komponente z.B. mit Hilfe eines Lösungsmittels herauslöst, anschließend den Formkörper in oxidierender Atmosphäre z.B. unter Luft und/oder Wasserdampf bei einer Temperatur von etwa zwischen 550 und 950°C unter weitgehender Überführung des stabilen Binderanteils in gasförmige Abbauprodukte, z.B. CO/CO₂ und H₂/H₂O überführt und aus der Matrix des Formkörpers entfernt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4 , dadurch gekennzeichnet, daß man den Formkörper mit einer niedermolekularen organischen Verbindung, z.B. einem niederen Alkohol, vorzugsweise in Gegenwart von Ammoniak bei Temperaturen oberhalb des Boudouardzerfalls vorreduziert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5 , dadurch gekennzeichnet, daß man den vorreduzierten Formkörper mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von etwa 550°C reduziert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6 , **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei der Reduktion mit Wasserstoff diese am Ende der hierbei auftretenden Wasserbildung abbricht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7 , **dadurch gekennzeichnet**, daß man die reduzierten Formkörper zu Endprodukten verpreßt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8 , dadurch gekennzeichnet, daß man die verpreßten Formkörper auf Sintertemperatur erwärmt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion der Metallverbindung erst im Anschluß an eine Sinterung der noch nicht umgewandelten Metallverbindung im Braunling erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der durch Reduktion erzeugte poröse Formkörper nach erfolgter Reduktion der Metallverbindungen gesintert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der durch Reduktion der Metallkomponente erzeugte poröse Formkörper vor dem Sintern durch mechanische Krafteinwirkung verdichtet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingesetzte Mischung der Metalloxide als Nebenbestandteil Metall oder Legierungspulver z.B. Cr, CrNi-Stähle oder Ferromangan enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den Metallverbindungen um Wolframverbindungen handelt.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reduktionsmittel ein Gas vorzugsweise ein H₂-haltiges und /oder CO-haltiges Gas bzw. NH₃ oder eine Mischung dieser Gase verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das als Reduktionsmittel verwendete Gas durch thermische Zersetzung einer Ausgangsverbindung insbesondere durch Zersetzung von niederen Alkoholen und/oder Kohlenwasserstoffen ggf. unter Zusatz von Wasser und/oder NH₃ gebildet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion der Metallverbindungen zunächst durch ein kohlenstoffhaltiges Gas und in einem folgenden Schritt durch ein wasserstoffhaltiges Gas erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zu verpressende Körper nicht notwendigerweise der um die Volumenkontraktion des Preßvorganges korrigierten Zielgeometrie des zu sinternden Preßlings entspricht, indem die Volumenverdichtung durch duktiles Fließen der porösen Matrix quer zur Preßrichtung erfolgt.
19. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Kombination mit einem zweiten Formteil beim Verpressen formschlüssige Bauteilverbunde aus gleichen oder unterschiedlichen Werkstoffen gefertigt werden.
20. Verfahren nach Anspruch 5 und 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Preßvorgang ein Schmiermittel (z.B. Mineralöl oder Stearate) zugesetzt werden bzw. der poröse Formkörper vor dem Verpressen zumindest teilweise mit einem solchen Schmiermittel getränkt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Feedstock Graphit und/oder Metallcarbide zugegeben werden.
22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch Reduktion der Metallkomponente erzeugte poröse Zwischenstufe oder deren zugehöriger Braunling mit dem Kation einer reduzierbaren Metallverbindung z.B. einer $\text{Cu}[(\text{NH}_3)]_4^{2-}$ Lösung infiltriert wird.
23. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch Reduktion der Metallkomponente erzeugte poröse Zwischenstufe oder deren zugehöriger Braunling mittels CVD-Prinzipien mit einem Metall (z.B. durch thermische Zersetzung von Metallcarbonylen) angereichert wird.
24. Formkörper, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 – 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 17 EP 01/03287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B22F3/00 B22F3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 415 528 A (WIECH JR RAYMOND E., SAN DIEGO, US) 15 November 1983 (1983-11-15) column 2, line 19 -column 3, line 54 claims 1-8 example 1	1-3,7, 13,15,24
A		6
X	EP 0 468 467 A (CITIZEN WATCH CO LTD, TOKYO, JP) 29 January 1992 (1992-01-29) column 2, line 42 -column 7, line 7	1-3,24
P,X	WO 00 76698 A (GEORGIA TECH RES CORP, ATLANTA, US) 21 December 2000 (2000-12-21) page 5, line 24 -page 6, line 2 page 11, line 10 -page 12, line 19 claims 1,5-14,18,20,22,30,31,43,49 -/-	1-3,14, 15,24



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2001

Date of mailing of the international search report

17/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peis, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03287

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 587 953 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, OSAKA, US) 23 March 1994 (1994-03-23) claim 1 ----	4
A	EP 0 324 507 A (GTE PROD CORP, WILMINGTON, US) 19 July 1989 (1989-07-19) * the whole document * ----	5,6,11
A	GB 645 030 A (DAVIDE PRIMAVESI, LUGANO, CH) 25 October 1950 (1950-10-25) page 3, line 58 - line 95 ----	1-3,8-12
A	DE 27 04 290 A (CEFILAC, PARIS, FR) 4 August 1977 (1977-08-04) claims 1,2,4 -----	20,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4415528	A	15-11-1983	NONE
EP 0468467	A	29-01-1992	JP 4080688 A 13-03-1992 DE 69125539 D 15-05-1997 DE 69125539 T 17-07-1997 US 5283031 A 01-02-1994
WO 0076698	A	21-12-2000	NONE
EP 0587953	A	23-03-1994	JP 4329801 A 18-11-1992 US 5354534 A 11-10-1994
EP 0324507	A	19-07-1989	US 4765952 A 23-08-1988
GB 645030	A	25-10-1950	NONE
DE 2704290	A	04-08-1977	FR 2366364 A 28-04-1978 BR 7700639 A 18-10-1977 CA 1103932 A 30-06-1981 ES 455576 A 01-05-1978 GB 1577020 A 15-10-1980 IT 1078012 B 08-05-1985 JP 52095512 A 11-08-1977 MX 143510 A 21-05-1981 SE 7701215 A 04-08-1977 US 4089681 A 16-05-1978 ZA 7700584 A 26-04-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 01/03287

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22F3/00 B22F3/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 415 528 A (WIECH JR RAYMOND E., SAN DIEGO, US) 15. November 1983 (1983-11-15) Spalte 2, Zeile 19 - Spalte 3, Zeile 54 Ansprüche 1-8 Beispiel 1	1-3, 7, 13, 15, 24
A		6
X	EP 0 468 467 A (CITIZEN WATCH CO LTD, TOKYO, JP) 29. Januar 1992 (1992-01-29) Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 7, Zeile 7	1-3, 24
P, X	WO 00 76698 A (GEORGIA TECH RES CORP, ATLANTA, US) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Seite 5, Zeile 24 - Seite 6, Zeile 2 Seite 11, Zeile 10 - Seite 12, Zeile 19 Ansprüche 1, 5-14, 18, 20, 22, 30, 31, 43, 49 -/-	1-3, 14, 15, 24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peis, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL I, EP 01/03287

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 587 953 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, OSAKA, US) 23. März 1994 (1994-03-23) Anspruch 1	4
A	EP 0 324 507 A (GTE PROD CORP, WILMINGTON, US) 19. Juli 1989 (1989-07-19) * the whole document *	5,6,11
A	GB 645 030 A (DAVIDE PRIMAVESI, LUGANO, CH) 25. Oktober 1950 (1950-10-25) Seite 3, Zeile 58 - Zeile 95	1-3,8-12
A	DE 27 04 290 A (CEFILAC, PARIS, FR) 4. August 1977 (1977-08-04) Ansprüche 1,2,4	20,21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 01/03287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4415528 A	15-11-1983	KEINE	
EP 0468467 A	29-01-1992	JP 4080688 A	13-03-1992
		DE 69125539 D	15-05-1997
		DE 69125539 T	17-07-1997
		US 5283031 A	01-02-1994
WO 0076698 A	21-12-2000	KEINE	
EP 0587953 A	23-03-1994	JP 4329801 A	18-11-1992
		US 5354534 A	11-10-1994
EP 0324507 A	19-07-1989	US 4765952 A	23-08-1988
GB 645030 A	25-10-1950	KEINE	
DE 2704290 A	04-08-1977	FR 2366364 A	28-04-1978
		BR 7700639 A	18-10-1977
		CA 1103932 A	30-06-1981
		ES 455576 A	01-05-1978
		GB 1577020 A	15-10-1980
		IT 1078012 B	08-05-1985
		JP 52095512 A	11-08-1977
		MX 143510 A	21-05-1981
		SE 7701215 A	04-08-1977
		US 4089681 A	16-05-1978
		ZA 7700584 A	26-04-1978